

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-163622

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

(51)Int.Cl.

C01G 45/00

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-300584

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 28.09.2000

(72)Inventor : SHOJI TAKAYUKI  
IWATA HIDEKAZU  
MAEDA KOJI  
SUZUKI NAOTO

(30)Priority

Priority number : 11281622 Priority date : 01.10.1999 Priority country : JP

11281623 01.10.1999

11281624 01.10.1999 JP

11281625 01.10.1999

11281626 01.10.1999 JP

JP

JP

(54) LITHIUM MANGANESE OXIDE, ITS PRODUCTION PROCESS AND SECONDARY CELL USING THE SAME OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high performance spinel-structured lithium-manganese based oxide which is used as a positive electrode material for a lithium secondary cell and excellent in long-term stability with respect to cyclic use as the electrode material, also to provide a production process of the lithium-manganese based oxide and further, to provide a high performance lithium secondary cell using the lithium-manganese based oxide.

SOLUTION: This spinel-structured lithium-manganese based oxide is represented by the formula  $[Li][Li_xMn_{2-x}]O_4$  (wherein: a pair of symbols  $[]$  indicate the 8a site; a pair of symbols  $[]$  indicate the 16d site; and  $0.08 < x \leq 0.15$ ) and has a 0.001-0.1 wt.% Na content and a 0.5-2.0  $\mu m$  average primary particle size measured by observation with SEM(scanning electron microscope), wherein: the spinel structure is a cubic spinel structure having a cubic lattice constant (a) that meets the relational expression  $a \leq 8.2476 - 0.25 \times x$  (wherein x is as defined above).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-163622

(P 2 0 0 1 - 1 6 3 6 2 2 A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001. 6. 19)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I        | ターマコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|-------------|
| C01G 45/00                 |      | C01G 45/00 |             |
| H01M 4/02                  |      | H01M 4/02  | C           |
| 4/58                       |      | 4/58       |             |
| 10/40                      |      | 10/40      | Z           |

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全8頁)

|              |                               |          |  |
|--------------|-------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2000-300584 (P 2000-300584) | (71) 出願人 | 000003300<br>東ソー株式会社<br>山口県新南陽市開成町4560番地 |
| (22) 出願日     | 平成12年9月28日 (2000. 9. 28)      | (72) 発明者 | 庄司 孝之<br>山口県新南陽市土井2丁目15番4号-102号          |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平11-281622                  | (72) 発明者 | 岩田 英一<br>宮崎県日向市大字日知屋55-2-422             |
| (32) 優先日     | 平成11年10月1日 (1999. 10. 1)      | (72) 発明者 | 前田 貢司<br>宮崎県日向市大字日知屋55-2-431             |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)                      | (72) 発明者 | 鈴木 直人<br>山口県新南陽市宮の前2丁目6番10号              |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平11-281623                  |          |  |
| (32) 優先日     | 平成11年10月1日 (1999. 10. 1)      |          |  |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)                      |          |  |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平11-281624                  |          |  |
| (32) 優先日     | 平成11年10月1日 (1999. 10. 1)      |          |  |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)                      |          |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガン酸化物およびその製造方法、並びにこれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】 本願発明の目的は、L i 二次電池用の正極材料として、長期間のサイクル安定性に優れた高性能なスピネル構造リチウムマンガン系酸化物およびその製造方法並びにこれを用いた高性能なリチウム二次電池を提供するものである。

【解決手段】  $\{Li\} [Li_xMn_{2-x}]O_4$  (ここで、 $\{ \}$  は 8 a サイト、 $[ \]$  は 16 d サイトを示し、 $0.08 < x \leq 0.15$ ) で表され、Na 含有量が 0.001 wt % 以上 0.1 wt % 以下、SEM 観察による平均一次粒子径が  $0.5 \sim 2.0 \mu m$  であることを特徴とするスピネル構造リチウムマンガン系酸化物、及び、スピネル構造が立方晶スピネル構造であり、当該立方晶の格子定数 (a) が以下の式に従うことを特徴とするスピネル構造リチウムマンガン系酸化物。

$$a \leq 8.2476 + 0.25 \times x$$

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】立方晶スピネル構造を有し、その組成が  $\{Li\}[Li,Mn_{2-x}]O_4$  (ここで、 $\{\}$  は8aサイト、 $[\ ]$  は16dサイトを示し、 $0.08 < x \leq 0.15$ ) で表され、当該立方晶の格子定数(a、単位：オングストローム)が以下の式であることを特徴とするリチウムマンガ酸化物。

$$a \leq 8.2476 - 0.25 \times x$$

【請求項2】請求項1に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物において、xの値が  $0.09 \leq x \leq 0.12$  であることを特徴とするリチウムマンガ酸化物。

【請求項3】請求項1～2に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物において、不純物として含有されるNaの含有量が  $0.001 \text{ wt\%}$  以上  $0.1 \text{ wt\%}$  以下であることを特徴とするスピネル構造リチウムマンガ酸化物。

【請求項4】請求項3に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物において、不純物として含有されるNaの含有量が  $0.001 \text{ wt\%}$  以上  $0.05 \text{ wt\%}$  以下であることを特徴とするスピネル構造リチウムマンガ酸化物。

【請求項5】請求項3に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物において、不純物として含有されるNaの含有量が  $0.001 \text{ wt\%}$  以上  $0.02 \text{ wt\%}$  以下であることを特徴とするスピネル構造リチウムマンガ酸化物。

【請求項6】請求項1～3に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物において、BET比表面積が  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であることを特徴とするスピネル構造リチウムマンガ酸化物。

【請求項7】請求項6に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物において、BET比表面積が  $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であることを特徴とするスピネル構造リチウムマンガ酸化物。

【請求項8】請求項1～3に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物において、SEM観察による平均一次粒子径が  $0.5 \mu\text{m}$  以上  $2.0 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とするスピネル構造リチウムマンガ酸化物。

【請求項9】請求項8に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物において、SEM観察による平均一次粒子径が  $0.8 \mu\text{m}$  以上  $1.2 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とするスピネル構造リチウムマンガ酸化物。

【請求項10】リチウム原料とマンガ原料を混合し焼成してなるスピネル構造リチウムマンガ酸化物の製造方法において、マンガ酸化物とリチウム化合物とを混合した後、少なくとも一度  $900^\circ\text{C}$  未満の温度で仮加熱処理を行い、再混合を行った後、少なくとも一度  $750^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$  で保持する本加熱処理を行うことを特徴とする請求項1～9のいずれかの請求項に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物を製造する方法。

【請求項11】  $750^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$  で保持する本加熱処理後に、酸素含有雰囲気中  $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  で保持する後加熱処理を行うことを特徴とする請求項10記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物の製造方法。

【請求項12】  $750^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$  で保持する本加熱処理後に、連続的に酸素含有雰囲気中  $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  で保持する後加熱処理を行うことを特徴とする請求項10記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物の製造方法。

【請求項13】  $750^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$  で保持する本加熱処理後に、酸素含有雰囲気中  $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  で保持する後加熱処理を複数回行うことを特徴とする請求項10記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物の製造方法。

【請求項14】加熱処理を全て酸素含有雰囲気中で行うことを特徴とする請求項10記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物の製造方法。

【請求項15】Na含有量が  $0.1 \text{ wt\%}$  以下である電解二酸化マンガンを大気中  $600 \sim 1100^\circ\text{C}$  で加熱処理して得られる実質的に  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  単一結晶相、または、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  単相一結晶であるマンガ酸化物を使用することを特徴とする請求項10に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物の製造方法。

【請求項16】電解二酸化マンガンを大気中  $600 \sim 1100^\circ\text{C}$  で加熱処理して得られる実質的に  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  単一結晶相、または、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  単一結晶相であるマンガ酸化物を洗浄し、Na含有量が  $0.1 \text{ wt\%}$  以下として使用することを特徴とする請求項10に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物の製造方法。

【請求項17】請求項10に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物の製造方法において、リチウム原料とマンガ原料の平均粒子径の比が  $1/5$  以上  $1/30$  以下、より望ましくは  $1/10$  以上  $1/20$  以下であることを特徴とするスピネル構造リチウムマンガ酸化物の製造方法。

【請求項18】平均粒子径が  $5 \mu\text{m}$  以下の炭酸リチウムをリチウム原料として使用することを特徴とする請求項17に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物の製造方法。

【請求項19】平均粒子径が  $2 \mu\text{m}$  以下の炭酸リチウムをリチウム原料として使用することを特徴とする請求項18に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物の製造方法。

【請求項20】平均粒子径が  $30 \mu\text{m}$  以下のマンガ原料を使用することを特徴とする請求項17に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物の製造方法。

【請求項21】請求項17に記載のスピネル構造リチウムマンガ酸化物の製造方法において、リチウム原料とマンガ原料を  $30^\circ\text{C}$  以下の温度で攪拌混合することを特徴とするスピネル構造リチウムマンガ酸化物の製造

方法。

【請求項22】請求項21に記載のスピネル構造リチウムマンガン酸化物の製造方法において、リチウム原料とマンガン原料を30℃以下の温度で攪拌混合し、造粒体を作製することを特徴とするスピネル構造リチウムマンガン酸化物造粒体の製造方法。

【請求項23】請求項1～9に記載のスピネル構造リチウムマンガン酸化物を正極として使用することを特徴とするLi二次電池。

【請求項24】電気化学的にリチウムイオンがドーブ・脱ドーブする炭素系材料を負極として使用することを特徴とする請求項23に記載のLi二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、スピネル構造リチウムマンガン系酸化物及びその製造方法並びにそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】マンガン酸化物は、電池活物質として、古くから使用されている材料であり、マンガンとリチウムの複合物質であるリチウムマンガン複合酸化物は、リチウム二次電池の正極活物質として、近年注目されている材料である。

【0003】

【従来の技術】リチウム二次電池は、高エネルギー密度、高出力であることより、近年の電子機器の小型・軽量化に伴う新しい高性能電池として注目を浴びている。

【0004】リチウム二次電池用の正極材料は、電圧作動領域が高いこと、高放電容量であること及びサイクル安定性が高いことが求められ、Liと各種金属、例えば、Co、Ni、Mn、V等の複合酸化物が検討されている。LiとMnの複合酸化物の一種であるスピネル構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、正極活物質として有望であると考えられているが、長期間にわたり可逆的にサイクルをさせることが困難であり、その電池の電気化学容量が減少していくという問題がある。特に50℃～60℃の高温条件下で作動させた場合、電気化学容量の減少が顕著なものとなることがわかった。

【0005】また、LiとMnの複合酸化物であるために、スピネル構造リチウムマンガン系酸化物を製造する場合に、組成のばらつき発生し、スピネル構造リチウムマンガン系酸化物をリチウム二次電池の正極に使用する場合の電池性能に与える影響が問題となる。

【0006】液相合成等、均一性を上げるための製造方法が種々提案されているが、原料が高価である、反応が激しい、装置が高価であるなど実用化が難しい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本願発明の目的は、Li二次電池用の正極材料として、長期間のサイクル安定性に優れる高性能なスピネル構造リチウムマンガン系酸化物およびその製造方法として、安価な原料を使用した

固相反応で均一性の高いスピネル構造リチウムマンガンの製造方法、並びにそれを用いた高性能なリチウム二次電池を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、一般式 $\{\text{Li}\}[\text{Li}, \text{Mn}_{2-x}] \text{O}_4$ （ここで、 $\{\}$ は8aサイト、 $[\ ]$ は16dサイトを示し、 $0.08 < x \leq 0.15$ ）で表され、Na含有量が0.1wt%以下、SEM観察による平均一次粒子径が0.5～2.0μmであることを特徴とするスピネル構造リチウムマンガン系酸化物が上記目的を達成できることを見出した。

【0009】さらに、本願発明のスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法として、リチウム原料とマンガン原料を混合後、焼成するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法において、リチウム原料とマンガン原料の平均粒子径の比が $1/5 \sim 1/30$ である原料を使用することを特徴とするスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法が上記目的を達成できることを見出した。

【0010】別の製造方法として、リチウム原料とマンガン原料を混合後、焼成するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法において、リチウム原料とマンガン原料の混合を冷却しながら行うスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法が上記目的を達成できることを見出した。

【0011】更に、別の製造方法として、リチウム原料とマンガン原料を混合後、焼成するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法において、900℃未満の温度で保持する仮加熱処理、750℃～950℃で保持する本加熱処理さらに600℃～900℃で保持する後加熱処理を行えば、上記目的を達成できることを見出した。

【0012】また、本願発明のスピネル構造リチウムマンガン系酸化物を正極活物質として用いた高性能なリチウム二次電池を見出し、本願発明を完成した。

【0013】

【作用】以下、本願発明を具体的に説明する。

【0014】本願発明のスピネル構造リチウムマンガン系酸化物は、一般式 $\{\text{Li}\}[\text{Li}, \text{Mn}_{2-x}] \text{O}_4$ （ここで、 $\{\}$ は8aサイト、 $[\ ]$ は16dサイトを示し、 $0.08 < x \leq 0.15$ ）で表され、Liが8aサイトおよび16dサイトにMnが16dサイトに存在する。

【0015】ここで、式中のxの値は $0.08 < x \leq 0.15$ である。

【0016】該x値が0.08以下では、生成スピネル構造リチウムマンガン系酸化物のサイクル安定性が悪く、0.15より大きいと、利用できる電気容量が少なく、いずれも有利ではない。

【0017】該x値は $0.09 \leq x \leq 0.12$ であるこ

とが好ましい。

【0018】本願発明のスピネル構造リチウムマンガ  
ン系酸化物は、X線回折パターンはJCPDS35-78  
2に近いパターンを示す立方晶スピネルであり、その格  
子定数(a)が以下の式に従うことを特徴とする。

【0019】 $a \leq 8.2476 - 0.25 \times x$

該格子定数が上記値より大きいとサイクル安定性が悪く  
なり、好ましくない。

【0020】本願発明のスピネル構造リチウムマンガ  
ン系酸化物は、Na含有量が0.001wt%以上0.1  
wt%以下である。

【0021】該Na含有量が0.1wt%より多いと、  
正極活物質として使用した場合に、負極等の汚染などの  
原因となり、好ましくない。

【0022】該Na含有量は0.05wt%以下である  
ことが好ましい。

【0023】本願発明のスピネル構造リチウムマンガ  
ン系酸化物は、SEM観察による平均一次粒子径が0.5  
~2.0 $\mu$ mである。

【0024】本願発明において、SEM観察による平均  
一次粒子径は、粉末のSEM観察像写真の画像解析を行  
い、円相当径を求めたものの平均値である。

【0025】該平均一次粒子径が0.5 $\mu$ mより小さい  
と電解液中での安定性が悪くなりやすく、2.0 $\mu$ mよ  
り大きいと電気容量が少なくなりやすく、いずれも電池  
活物質として高性能とならない。

【0026】該平均一次粒子径は0.8~1.2 $\mu$ mで  
あるのが好ましい。

【0027】本願発明のスピネル構造リチウムマンガ  
ン系酸化物はBET比表面積が0.1~2.0 $m^2/g$ で  
あることが好ましい。

【0028】該BET比表面積が0.1 $m^2/g$ より小  
さいと使用できる電気容量が低下し好ましくない。ま  
た、2.0 $m^2/g$ より大きいと、活物質、導電材料等  
をスラリー化し、電極シートを作製する時に溶媒が多量  
に必要となり、作製スラリーの粘度上昇を招きやすく、  
電池正極の作製時のトラブルの原因となる為に好まし  
くない。

【0029】該BET比表面積は0.3~1.0 $m^2/g$   
であることがより好ましい。

【0030】本願発明のスピネル構造リチウムマンガ  
ン系酸化物の製造方法としては、マンガ  
ン原料としては、平均粒子径が30 $\mu$ m以下のマンガ  
ン原料を使用する  
ことが好ましい。

【0031】尚、平均粒子径は、マイクロトラック法で  
測った体積換算50%径( $d_{50}$ )である。

【0032】マンガ  
ン原料の内、電解二酸化マンガ  
ンは、その一次粒子の均一性が高いために好ましく、30  
 $\mu$ m以下のものは、反応性がよく好ましい。

【0033】さらに、マンガ  
ン原料として、平均粒子径

が30 $\mu$ m以下の電解二酸化マンガ  
ンを加熱処理して得  
た実質的に単一結晶相であるマンガ  
ン酸化物を使用する  
のは、結晶相も均一となり、リチウム原料との反応が均  
一となるため好ましい。Na含有量が0.1wt%以下  
である電解二酸化マンガ  
ンをMn原料として使用するこ  
とが好ましい。

【0034】電解二酸化マンガ  
ンは他のマンガ  
ン酸化物  
および化合物に比べて、生成するスピネル構造リチウム  
マンガ  
ン系酸化物が緻密となり、平均一次粒子径も大き  
くなり、好ましいが、生成するスピネル構造リチウム  
マンガ  
ン系酸化物の電池性能が低くなりやすかった。

【0035】本発明者らは、鋭意検討した結果、Na含  
有量を0.1wt%以下である電解二酸化マンガ  
ンをM  
n原料として使用することにより、平均一次粒子径も大  
きく、電池性能の低下の少ないスピネル構造リチウム  
マンガ  
ン系酸化物を得ることが可能になった。

【0036】該Na含有量は0.05wt%以下である  
ことが好ましく、0.02wt%以下であるのが特に好  
ましい。

【0037】一般に電解二酸化マンガ  
ンは硫酸酸性浴中  
で電解を行うため、電解後に苛性ソーダ水溶液で中和処  
理をすることが多く、これがNa含有量を増大させる原  
因である。

【0038】該Na含有量が0.1wt%以下である電  
解二酸化マンガ  
ンは、電解後に中和処理を行わず、水ま  
たは温水で洗浄し、さらには、水酸化リチウム水溶液、ア  
ンモニア水溶液、アミン水溶液等で中和処理をすること  
により得られる。

【0039】特に、電解浴中からの付着した硫酸分、含  
有した硫酸分を除去するためには、生成した電解二酸化  
マンガ  
ンを洗浄、中和等を組み合わせて実施するのが好  
ましい。

【0040】さらに、本発明者らは、電解二酸化マンガ  
ンを加熱処理して得た実質的に単一結晶相であるマンガ  
ン酸化物をMn原料として使用することにより、Li原  
料との反応が均一に進むことを見出した。

【0041】すなわち、該Na含有量が0.1wt%以  
下である電解二酸化マンガ  
ン加熱処理して得た実質的に  
単一結晶相であるマンガ  
ン酸化物をMn原料として使用  
することが好ましい。

【0042】該Na含有量を0.1wt%以下である電  
解二酸化マンガ  
ンを使用する代わりに電解二酸化マンガ  
ンを加熱処理して得たマンガ  
ン酸化物を洗浄し、Na含  
有量が0.1wt%以下とした実質的に単一結晶相であ  
るマンガ  
ン酸化物をMn原料として使用することが好ま  
しい。

【0043】電解二酸化マンガ  
ンの加熱処理は大気中、  
600~1100℃で行うのが好ましい。

【0044】前記、電解二酸化マンガ  
ンを加熱処理して  
得られるマンガ  
ン酸化物は実質的にMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単相、また

は、 $Mn_2O_3$  単相であるものを使用するのが好ましい。特に $Mn_2O_3$  は、 $Mn$  の価数が  $LiMn_2O_4$  中の  $Mn$  の価数に近く好ましい。

【0045】前記マンガン化合物の BET 比表面積は  $20 m^2/g$  以下であるのが反応性および取り扱い性より好ましい。

【0046】 $Li$  化合物としては炭酸塩、硝酸塩、塩化物塩、水酸化物、酸化物等が例示され、特に BET 比表面積が  $1 m^2/g$  以上である炭酸リチウムは、反応性が良好であり、吸湿性が低く好ましい。

【0047】炭酸リチウムを使用する場合、平均粒子径が  $5 \mu m$  以下であることが好ましい。特に  $2 \mu m$  以下が好ましい。

【0048】この粒子径が  $5 \mu m$  を超える場合には、炭酸リチウムの反応性が悪く好ましくない。

【0049】原料の混合は均一にすることができれば、通常の方法のいかなる方法も採用でき、ローターキルン等のように混合しながら加熱処理することも好適である。本願発明では、前述のようにして準備したマンガン酸化物とリチウム化合物とを混合した後、少なくとも一度、 $90^\circ C$  未満の温度で保持する仮加熱処理を行い、再混合を行った後、 $75^\circ C \sim 95^\circ C$  で保持する本加熱処理を行うことが均一性を向上できるために好ましい。

【0050】さらに、生成物の酸素欠損、構造欠陥を低減させるために、 $75^\circ C \sim 95^\circ C$  で保持する本加熱処理後に、酸素含有雰囲気中、 $60^\circ C \sim 90^\circ C$  で保持する後加熱処理を行うことが好ましい。

【0051】前記、後加熱処理は  $75^\circ C \sim 95^\circ C$  で保持する本加熱処理後に、連続的に酸素含有雰囲気中、 $60^\circ C \sim 90^\circ C$  で保持する後加熱処理を行うことが、さらに好ましく、複数回行うことが特に好ましい。

【0052】加熱処理は全て酸素含有雰囲気中で行うことが好ましい。

【0053】加熱処理条件が前記範囲外であると、生成物の平均一次粒子径が所望の範囲外となる、酸素欠損、構造欠陥が生成するなど好ましくない。

【0054】製造したスピネル構造リチウムマンガン系酸化物は適時、粉碎、分級を行うことが好ましい。前述の製造方法により本発明のスピネル構造リチウムマンガン系酸化物を作製できる。

【0055】本発明者らは鋭意検討した結果、リチウム原料とマンガン原料を混合後、焼成するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法において、リチウム原料とマンガン原料の平均粒子径の比が  $1/5 \sim 1/30$  である原料を使用することを特徴とするスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法でも上記目的を達成できることを見出した。

【0056】本願発明の製造方法において、 $5 \mu m$  より大きい場合には、炭酸リチウムの反応性が悪く好ましく

ない。

【0057】リチウム原料は、平均粒子径が  $2 \mu m$  以下の炭酸リチウムであることが好ましい。

【0058】本願発明のマンガン原料は、平均粒子径が  $30 \mu m$  以下のマンガン原料を使用することが好ましい。

【0059】マンガン原料の内、電解二酸化マンガンは、その一次粒子の均一性が高いために好ましく、 $30 \mu m$  以下のものは、反応性がよく好ましい。

10 【0060】さらに、マンガン原料として、平均粒子径が  $30 \mu m$  以下の電解二酸化マンガンを加熱処理して得た実質的に単一結晶相であるマンガン酸化物を使用するのは、結晶相も均一となり、リチウム原料との反応が均一となるため好ましい。

【0061】更に、本願発明のスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法において、リチウム原料とマンガン原料の混合を冷却するか、又は、混合後、造粒体を冷却しながら行うことが好ましい。

20 【0062】本願発明のように冷却を行わずに混合を行うと、混合時に発生する熱で原料が変性しやすく、リチウム原料とマンガン原料を均一に混合することが難しい。

【0063】冷却は、通常の方法も使用でき、混合時の温度は  $30^\circ C$  以下の温度ですることが好ましい。

【0064】本願発明では、混合を攪拌混合器で行うことが均一性を向上させれたために好ましいが、原料を均一に混合することができれば、通常の方法のいかなる方法も採用でき、ローターキルン等のように混合しながら加熱処理することも好適である。

【0065】本願発明のスピネル構造リチウムマンガン系酸化物造粒体の製造方法は、リチウム原料とマンガン原料を混合後、冷却しながら造粒体を作製することが好ましい。

【0066】特に、一般に混合後、混合粉末を成形または造粒を行うと、粉末である場合と異なり、取り扱いが安易になるという特徴がある。

【0067】本願発明のように冷却しながら造粒体を作製することにより、均一な混合粉末を造粒することができ、さらに加熱処理を行った場合には、均一に反応が進行し好ましい。

【0068】さらに、本願発明のスピネル構造リチウムマンガン系酸化物を正極活物質として用いた  $Li$  二次電池を作製した。

【0069】本願発明の  $Li$  二次電池で用いる負極活物質には、金属リチウム並びにリチウムまたはリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を用いることができる。例えば、金属リチウム、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/スズ合金、リチウム/鉛合金および電気化学的にリチウムイオンを挿入・脱離することができる炭素材料

が例示され、電気化学的にリチウムイオンを挿入・脱離することができる炭素材料が安全性および電池の特性の面から特に好適である。

【0070】また、本願発明のLi二次電池で用いる電解質としては、特に制限はないが、例えば、カーボネート類、スルホラン類、ラクトン類、エーテル類等の有機溶媒中にリチウム塩を溶解したものや、リチウムイオン導電性の固体電解質を用いることができる。

【0071】また、本願発明のLi二次電池で用いるセパレーターとしては、特に制限はないが、例えば、ポリエチレンまたポリプロピレン製の微細多孔膜等を用いることができる本願発明のスピネル構造リチウムマンガン系酸化物を正極括物質として用いて、図1に示す電池を構成した。

【0072】図中において、①：蓋、②：テフロン（登録商標）製絶縁体、③：負極集電用メッシュ、④：負極、⑤：セパレーター、⑥：正極、⑦：正極集電用メッシュ、⑧：容器を示す。

【0073】本願発明では、以上述べてきた正極括物質、負極括物質およびリチウム塩含有非水電解液を用いて、安定な高性能なLi二次電池を得ることができた。

【0074】

【実施例】本願発明の実施例および比較例における各測定は、以下の条件で実施した。

【0075】・XRDパターンは以下の条件で測定した。

【0076】測定機種：マックスサイエンス社MXP-3  
照射X線：CuK $\alpha$ 線

測定モード：ステップスキャン

スキャン条件：毎秒0.04度

計測時間：3秒

測定範囲：2 $\theta$ として5度から80度

・組成分析はICP分光法で行った。

【0077】『スピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造』実施例および比較例として、以下の方法で製造した。

【0078】実施例1

平均粒径15 $\mu$ m、Na含有量が0.01wt%の電解二酸化マンガン大気中800℃で12時間の加熱処理を行い、JCPDSカード：41-1442と同等のパターンを示すMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を合成した。このMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と平均粒径2 $\mu$ m、BET比表面積3m<sup>2</sup>/gの炭酸リチウムをLi/Mn比が0.58になるように秤量し混合した。混合は、攪拌混合造粒機（パウレック社製FM-VG-50）を使用してジャケットに通水して25℃に冷却しながら行った。

【0079】この様にして得た混合粉を、大気中600℃で6時間の仮加熱処理を行い、室温まで冷却した後に再度混合し、大気中800℃で24時間の本加熱処理、更に、大気中700℃で24時間の後加熱処理を行っ

た。

【0080】生成物は、粉末X線回折によりJCPDS 35-782 (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 格子定数8.24762オングストローム) と同等の回折パターンを示し格子定数が若干異なる立方晶スピネル (格子定数8.220オングストローム) と同定された。ICP分光分析法により、化学組成は{Li}[Li<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>]O<sub>4</sub>且つ、Na含有量は0.01wt%であった。

【0081】また、SEM観察の結果、本生成物は0.7 $\mu$ m程度の結晶粒子（一次粒子）が均一に揃った集合体を形成しており、BET比表面積は0.7m<sup>2</sup>/gであった。

【0082】この様にして得られたリチウムマンガン系酸化物を正極とする以下に示す電池を作成し、正極特性試験を行った。正極試料と導電性のポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックの混合物（商品名：TAB-2）を重量比で2：1の割合で混合し、SUS316製メッシュ上に1ton/cm<sup>2</sup>の圧力でペレット状に成形した後、200℃で24時間減圧乾燥した。これを電池の正極に用い、負極には金属リチウム箔（厚さ0.2mm）を、電解液にはプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を1mol/dm<sup>3</sup>の濃度で溶解した溶液をセパレーターに含浸させて電池を構成した。

【0083】この様にして作製した電池を用いて、試験温度は50℃、電池電圧が4.5Vから3.5Vの間で一定電流1.0mA/cm<sup>2</sup>の充放電を繰り返した。その結果、容量維持率（10サイクル目に対する50サイクル日の放電容量の%）は95%を示した。

【0084】実施例2

合成時の加熱処理条件として、大気中600℃で6時間の仮加熱処理を行い、室温冷却後再度混合を実施し、大気中900℃で24時間の本加熱処理し、更に、大気中800℃で24時間の後加熱処理を行った以外は、実施例1と同一として、合成と電池評価を行った。

【0085】生成物は、粉末X線回折により立方晶スピネル（格子定数8.222オングストローム）と同定され、ICP分光分析法により、化学組成は{Li}[Li<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>]O<sub>4</sub>且つ、Na含有量は0.01wt%であった。また、SEM観察の結果、本生成物は0.8 $\mu$ m程度の結晶粒子（一次粒子）が均一に揃った集合体を形成しており、BET比表面積は0.4m<sup>2</sup>/gであった。

【0086】また、電池試験の結果、容量維持率（10サイクル目に対する50サイクル日の放電容量の%）は92%を示した。

【0087】実施例3

合成時の混合条件として、2wt%のポリビニルアルコール水溶液を添加して15分間攪拌して造粒を行った以外は、実施例1と同一として、合成と電池評価を行っ



た。造粒終了時にはほとんどが1~5mmφの造粒体となっており、該造粒体のランダムサンプリングによる組成ずれは1%以内であった。

【0088】この様にして得られた生成物は、実施例1と同等な物性と電池特性を示した。

#### 【0089】比較例1

Mn原料に使用した電解二酸化マンガンのNa含有量が0.2wt%であること以外は、実施例1と同一の条件で合成を行った。

【0090】その結果、結晶相、組成は同様であったが、格子定数が8.218オングストロームと若干小さく、平均一次粒子径1.0μm、BET比表面積0.9m<sup>2</sup>/gと粉体物性が異なるものであった。電池試験の結果、容量維持率は85%と実施例1と比較して著しく劣るものであった。

#### 【0091】比較例2

Mn原料に使用した電解二酸化マンガンのNa含有量が0.2wt%であること以外は、実施例2と同一の条件で合成を行った。

【0092】その結果、結晶相、組成は同様であったが、格子定数が8.220オングストロームと若干小さく、平均一次粒子径1.2μm、BET比表面積1.2m<sup>2</sup>/gと粉体物性が異なるものであった。電池試験の結果、容量維持率は80%と実施例2と比較して著しく劣るものであった。

#### 【0093】比較例3

合成過程で、本加熱処理後、後加熱処理を行わなかった以外は、実施例1及び2と同一の条件で合成を行った。

【0094】その結果、結晶相は同様であったが、格子定数はそれぞれ実施例1及び2よりも大きなものであった。また、化学分析の結果、Mn平均酸化数は理論計算値よりも小さく、酸素欠陥があるものと考えられた。これらの生成物の電池性能は、実施例1及び2と比較して著しく劣るものであった。

#### 【0095】比較例4

Li原料に、平均粒径10μmの炭酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同一の条件で合成を行った。

【0096】その結果、平均粒径2μmの炭酸リチウム

を用いた実施例1では大気中600℃6時間の仮加熱処理で立方晶スピネルの単相となっていたのに対して、平均粒径10μmの炭酸リチウムを用いた場合には700℃の加熱処理でも単一相が得られなかった。また、800℃の本加熱処理により、立方晶スピネル単相とはなかったが、SEM観察により結晶一次粒子の大きさが揃っておらず、反応が不均一に起きた為と考えられた。このような生成物の電池性能は、実施例1と比較して著しく劣るものであった。

#### 10 【0097】比較例5

Li原料とMn原料の混合時に、ジャケットに通水せず冷却を行わなかった以外は、実施例1及び3と同一の条件で合成を行った。

【0098】その結果、混合終了時の温度は45℃まで上昇しており、混合器内壁には炭酸リチウムの白い粉が付着していることが確認できた。ランダムサンプリングによる組成分析を行った結果、仕込み組成からのずれは3%にも達した。また、2wt%のポリビニルアルコール水溶液を添加して攪拌造粒を行った場合には、混合器内壁に強固な付着物となり均一な造粒体を得られなかった。

#### 【0099】

【発明の効果】本願発明では、以上述べてきた正極活物質、負極活物質およびリチウム塩含有非水電解液を用いて、安定な高性能なLi二次電池を得ることができた。

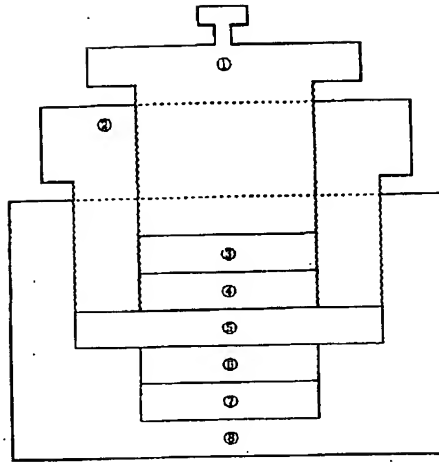
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明のスピネル構造リチウムマンガン系酸化物を正極活物質として用いた電池の構成図を示す。

#### 【符号の説明】

- 30 ①：蓋
- ②：テフロン製絶縁体
- ③：負極集電用メッシュ
- ④：負極
- ⑤：セパレーター
- ⑥：正極
- ⑦：正極集電用メッシュ
- ⑧：容器

【図 1】



---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平11 281625  
(32)優先日 平成11年10月1日(1999. 10. 1)  
(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平11 - 281626  
(32)優先日 平成11年10月1日(1999. 10. 1)  
(33)優先権主張国 日本(JP)